



# Studies of Ring-fused and Oligomerized Diphosphinidenecyclobutene Derivatives

著者	山田 直毅
号	44
学位授与番号	1870
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/38866">http://hdl.handle.net/10097/38866</a>

氏名・(本籍)	やま だ なお き 山 田 直 毅
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第1870号
学位授与年月日	平成13年3月26日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	Studies of Ring-fused and Oligomerized Diphosphinidenecyclobutene Derivatives (縮環型及び多量体型ジホスフィニデンシクロブテン誘導体の研究)
論文審査委員	(主査) 教授 吉 藤 正 明 教授 山 本 嘉 則, 平 間 正 博 講師 豊 田 耕 三

## 論 文 目 次

- Chapter 1. Introduction
- Chapter 2. Synthesis and Properties of Diphosphinidenecyclobutenes Having Ring-fused Frameworks and 2,2',3,3'-Tetraphosphinidene-1,1'-bicyclobutyl
- Chapter 3. Synthesis of Transition Metal Complexes of 3,4-Diphosphinidenecyclobutenes Having Ring-fused Frameworks
- Chapter 4. Synthesis of Oligomeric Derivatives of 3,4-Diphosphinidenecyclobutenes
- Chapter 5. Summary of This Thesis

## 論 文 内 容 要 旨

### 第一章 序論

低配位リン原子を含む化合物は一般に高反応性であり、直接単離することは困難である。そのため、低配位状態のリン原子を含む化合物の合成単離には、共鳴効果の寄与を利用する熱力学的安定化や、嵩高い置換基の立体保護効果を利用した速度論的安定化などの手法が用いられる。

熱力学的安定化では、安定化のために導入された共鳴構造の存在により、リン原子もしくはリン多重結合の性質が本来の性質とは異なる危惧がある。これに対し、速度論的安定化では、高反応性のリン原子周辺を、嵩高い保護基の立体反発により他の反応性を持つ物質の接近を抑制するため、本来の性質を保持することが特徴である。本研究では、この速度論的安定化の手法を用いてリン・炭素二重結合を安定化することとした。

当研究室に於いては、速度論的安定化の手法を用いて、種々の低配位リン原子を含む化合物の合成単離がなされてきた。中でも、3,4-ジホスフィニデンシクロブテンは、隣接する二つのリン・炭素二重結合を有する特異な構造が特徴的で、その性質に対して興味をもたれ、また、堅固な二座配位子としての応

用が期待される化合物である。また、二つのリン・炭素二重結合の立体配置により(*E,E*)-体と(*E,Z*)-体の2種類の幾何異性体が存在する。

これまでも、幾つかの3,4-ジホスフィニデンシクロブテン誘導体の合成単離、さらに、得られた誘導体を用いた金属錯体の錯体の合成単離が検討され、その内の幾つかの化合物についてはX線結晶構造解析が成功している。これまでになされたこれらの検討は、主としてシクロブテンの3,4-位側についての興味に関するものであり、1,2-位側の構造等についての詳細な検討はなされていなかった。そこで、本研究では四員環部の1,2-位側に新規な骨格を導入し、ジホスフィニデンシクロブテン誘導体としての性質への影響を検討することとした。すなわち、四員環部の1,2-位に六、七、八員環が縮環した化合物の合成単離と、その錯体合成の検討を行うこととした。また、それらの新規なジホスフィニデンシクロブテン誘導体の合成を行う過程で、複数のジホスフィニデンシクロブテンが連なったタイプの誘導体の生成が見出された。このような、機能性を持つ部位が複数個連なった形の化合物は、機能性高分子として近年盛んに研究されている。そのような点から、本研究に於いて見出されたこれらの副生成物も興味深く、その合成も検討することにした。

## 第二章 縮環型骨格を持つジホスフィニデンシクロブテン誘導体の合成

縮環型骨格を持つジホスフィニデンシクロブテン誘導体の合成を検討した。始めに、目的物にそれぞれ対応したジインへのリン原子の導入を行った。すなわち、1,7-オクタジイン、1,8-ノナジイン及び1,9-デカジンへ対して、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基（以下Ar基と略）で立体保護されたリン原子を導入した。得られたジホスフィンに、テトラヒドロフラン中、 $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却し $t\text{-BuLi}$ を加えてリチオ化した後、ジブロモエタンを作用させることで環化させた。1,7-オクタジイン及び1,8-ノナジインを用いた合成では、1,6-ジホスファ-1,2,4,5-テトラエン型の骨格を持つ環化生成物が確認されたが、精製の過程ですべて四員環部分の環化が進行し、目的物(*E,E*)-**1**, **2**が得られた。

1,9-デカジンからの合成では、ジホスファン型の骨格を持つと思われる環化生成物が得られたが、単離精製の操作中に環化が進行し、目的物(*E,E*)-**3**が得られた。

それぞれ単離に至った縮環型骨格を持つジホスフィニデンシクロブテン誘導体の、ヨウ素及び光による*E/Z*異性化を検討した結果、以下のような興味深い結果が得られた。

ヨウ素による異性化反応では、従来得られている3,4-ジホスフィニデンシクロブテンの場合、(*E,E*)-体、(*E,Z*)-体の二つの異性体のうち、より安定な片方の異性体のみが得られていた。しかし、今回合成単離に至った縮環型骨格を持つジホスフィニデンシクロブテン(*E,E*)-**1**–**3**では、いずれの誘導体の場合もそれら二つの幾何異性体が共存する混合物が得られた。Ar基と、四員環部の1,2-位に置換した縮環部分との立体反発が、これまでに得られた3,4-ジホスフィニデンシクロブテンと様相が異なることを示しているものと考えられる。すなわち、四員環部の1,2-位に、トリメチルシリル基や、フェニル基などの嵩高い置換基が置換している場合や、反対に1,2-位が無置換の場合などには、Ar基とそれら置換基との立体反発の強さが、(*E,E*)-体と(*E,Z*)-体では大きく異なり、より安定な異性体へと速やかに変化することが予想される。それに対して、(*E,E*)-**1**–**3**では、(*E,E*)-体と(*E,Z*)-体のAr基と縮環部分との立体反発の強さにあまり大きな差がないことから、*E/Z*異性化を生じやすい条件下では、平衡状態に達して二つの異性体が共存する形になるものと考えられる。このことは、光異性化によっても明らかとなった。

縮環型誘導体(*E,E*)-**1**–**3**、および(*E,Z*)-**2**、(*E,Z*)-**3**に対して、それぞれ重水素化ベンゼン中で中圧水銀灯を用いて光照射を行った。その結果、六員環縮環型**1**では(*E,E*)-体と(*E,Z*)-体が1 : 1、七員環縮環型**2**、八員環縮環型**3**では1 : 2の比で平衡に達することが見出された。このことは、これまでに得られた3,4-ジホスフィニデンシクロブテン誘導体の光異性化の結果と比較して、立体反発に関する前述の議論が支

持されたものと考えている。

### 第三章 縮環型ジホスフィニデンシクロブテン誘導体を用いた金属錯体の合成

始めに、タングステン錯体の合成を検討した。六員環縮環型の化合物(*E,E*)-**1**に対して、ペンタカルボニル(thf)タングステンを4当量加えて室温で攪拌したところ、片方のリン原子のみが配位した錯体(*E,E*)-**4**が得られた。このような、ジホスフィニデンシクロブテンの片方のリン原子のみが配位した錯体は、四員環部の1,2-位が無置換のものでのみ得られており、1,2-位に水素以外の置換基が置換した誘導体では、初めて得られた配位形式の錯体である。このことは、第二章で述べたような、これまでに得られた3,4-ジホスフィニデンシクロブテン誘導体とは立体反発の強さが異なり、その結果リン原子の孤立電子対の配座が異なるという予想を支持する結果になっていると考えられる。この錯体は、単離には成功したが予想に反して不安定であり、徐々に帰属不能な化合物へと変化してしまうため、詳細な検討は行えなかった。

次に、パラジウム錯体及び白金錯体の合成を検討した。縮環型化合物(*E,E*)-**1**–**3**に対して、ビス(アセトニトリル)ジクロロパラジウムを加えて室温下攪拌したところ、それぞれに対応するキレート錯体(*E,E*)-**5**–**7**が良い収率で得られた。

続いて、同様に白金錯体の合成を検討したところ、室温では錯体は全く得られなかったが、90℃まで加熱する条件では錯体(*E,E*)-**8**–**10**が生成し、収率も良かった。

以上のようにパラジウム錯体及び白金錯体の合成では、期待されたキレート錯体を得られた。それらの錯体のNMRスペクトルにより、興味深い知見が得られた。キレート錯体と、配位子である縮環型ジホスフィニデンシクロブテンの<sup>1</sup>H NMRを比較したところ、全ての錯体の場合に於いて、縮環部分のメチレンのシフト値( $\delta_{\text{H}}$ )が、錯体形成によって低磁場側にシフトする傾向が見出された。このことは次のように考えられる。縮環部分と保護基であるAr基との立体反発はそれほど大きくはないため、Ar基は縮環部分へ倒れ込むような配置となり、縮環部分のメチレンがその遮蔽領域に入り、結果としてそのシフト値は高磁場側へシフトする。しかし、キレーションに伴い、リン原子の孤立電子対が縮環部分から見て反対側へと移動するため、結果としてリン原子の配置も同様に変化する。それに伴い、保護基も縮環部分から離れる方向へと配置を変化させるため、結果的にメチレン部分が遮蔽領域から外れてそのシフト値が低磁場側へシフトする。

このことは、(*E,E*)-**1**と、そのパラジウム錯体(*E,E*)-**5**のX線結晶構造解析によって確認された。すなわち、フリーの配位子である(*E,E*)-**1**では、Ar基は縮環部分側へ倒れ込んだ配座をとっており、そのベンゼン環のNMRの遮蔽領域の中に縮環部のメチレンが位置する配座をとっていることが見出された。また、錯体(*E,E*)-**5**では、Ar基の立体配置の変化で、縮環部のメチレンは、Ar基のベンゼン環の遮蔽領域の外側に位置する配座をとっていることが見出された。

一方、このような立体配座の大きな変化は、四員環部の1,2-位に嵩高い置換基を持つ3,4-ジホスフィニデンシクロブテンでは起こらないことは、これまでに得られた誘導体のX線結晶構造解析の比較討論の結果明らかになっている。

以上述べたような、キレート配位に伴う立体配座の大きな変化は、今回新規に合成単離に至った縮環型骨格を持つジホスフィニデンシクロブテンを用いた検討によって初めて明らかとなったものであり、これまでの3,4-ジホスフィニデンシクロブテンの性質についての新たな知見であり、ジホスフィニデンシクロブテン誘導体の、特に錯体合成に於いて、重要な知見であると考えられる。

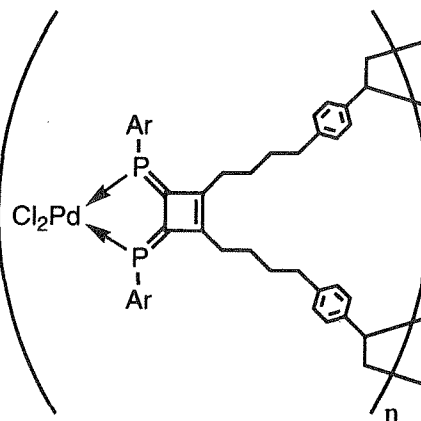
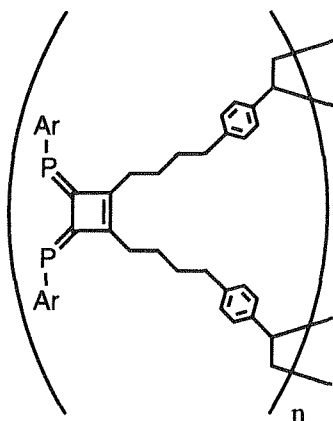
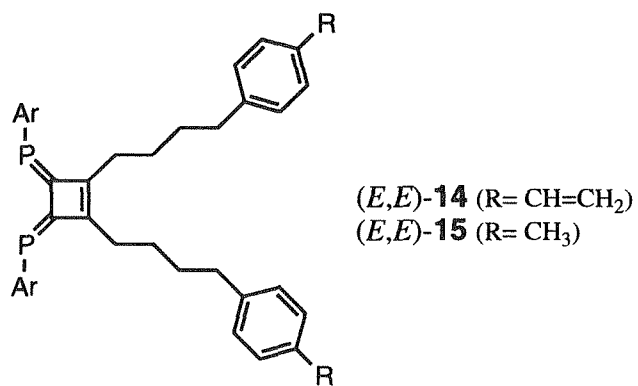
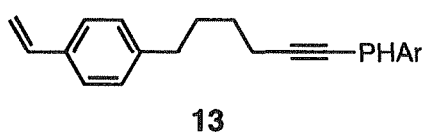
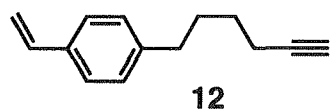
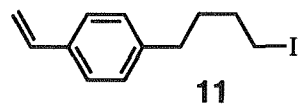
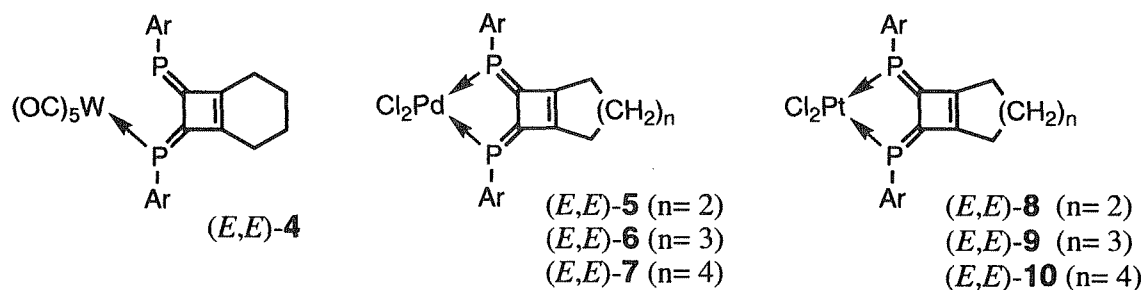
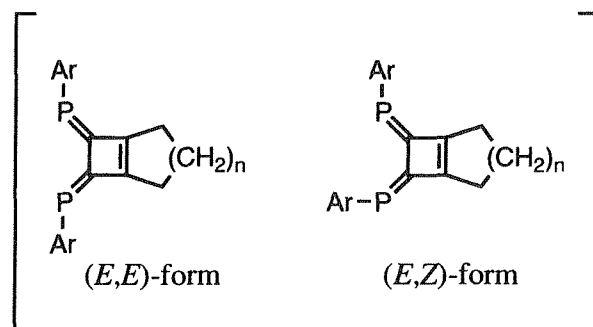
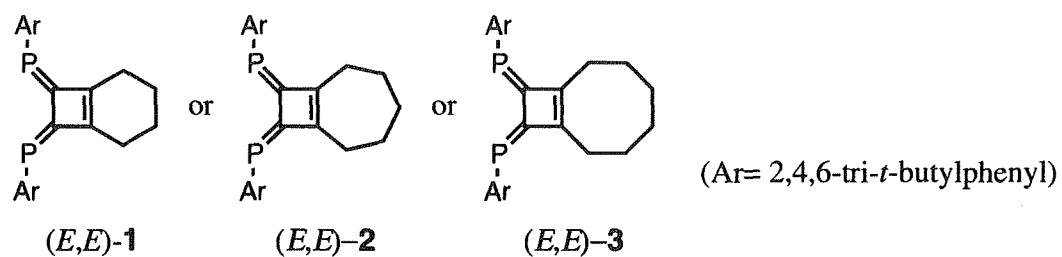
#### 第四章 多量体型ジホスフィニデンシクロブテン誘導体の合成

第二章に於いて述べた縮環型骨格を持つジホスフィニデンシクロブテン誘導体の合成では、当初の目的物である縮環型誘導体の他に、副生成物として複数のジホスフィニデンシクロブテンが連なったと思われる誘導体の生成が見出された。このような、多量体型の誘導体は、機能性高分子への応用という点で興味深い。そこで、多数のジホスフィニデンシクロブテン部位を持つ多量体型誘導体の合成を検討することにした。

実際の合成では、四員環部の1,2-位に4-(4-ビニルフェニル)ブチル基を持つジホスフィニデンシクロブテン(*E,E*)-**14**をモノマーとして、その多量化により目的物である多量体型誘導体の合成を検討することにした。

それに先立ち、目的物のモデル化合物、4-(4-メチルフェニル)ブチル基を四員環の1,2-位に有する3,4-ジホスフィニデンシクロブテン(*E,E*)-**15**の合成を検討した。4-ブロモトルエンをリチオ化した後、1,4-ジブROMOブタン又は1,4-ジヨードブタンへ加え、1-ハロ-4-(4-メチルフェニル)ブタンを得た。これらに対してリチウムアセチリド・エチレンジアミン錯体を反応させ、6-(4-メチルフェニル)-1-ヘキシンを得た。得られたヘキシンをリチオ化した後ArPHClと反応させ、ホスファアルキンを得た。このホスファアルキンを、*t*-BuLiを用いてリチオ化した後1,2-ジブROMOエタンでカップリングさせたところ、3,4-ジホスフィニデンシクロブテン(*E,E*)-**15**が速やかに生成した。この化合物は、パラジウム錯体として単離に成功した。得られたパラジウム錯体のX線結晶構造解析の検討の結果から、当初の目的物である四員環部の1,2-位に4-(4-ビニルフェニル)ブチル基を持つ3,4-ジホスフィニデンシクロブテンは多量化反応を起こすことができると考え、その合成と多量化を検討した。

次に、4-ブロモスチレンをリチオ化した後1,4-ジヨードブタンへ加え、4-(4-ビニルフェニル)-1-ヨードブタン**11**を得た後に、リチウムアセチリド・エチレンジアミン錯体を用いてアセチレンの導入を行い、得られた6-(4-ビニルフェニル)-1-ヘキシニン**12**へリン原子を導入し、得られたホスファアルキン**13**を-100℃に於いて*n*-BuLiを用いてリチオ化し、次いで1,2-ジブROMOエタンを加えてカップリングさせたところ、目的物である3,4-ジホスフィニデンシクロブテン(*E,E*)-**14**が得られた。得られた(*E,E*)-**14**をアゾビスイソブチロニトリル存在下、90℃に加熱したところ、ラジカル重合反応が進行し、ジホスフィニデンシクロブテンが複数個連なった目的物**16**が得られた。また、ホスファアルキン**13**のリチオ化を-78℃に於いて行った際にも、アニオン重合反応が競争的に進行した結果と考えられる多量体型の化合物**16**が得られた。このアニオン重合反応から得られた多量体型化合物**16**と、ビス(アセトニトリル)ジクロロパラジウムを用いた錯体の合成を検討したところ、有機溶媒に不溶な黒紫色の固体が得られた。元素分析の結果、多量体型化合物中のジホスフィニデンシクロブテンの大部分がパラジウムへ配位していることを示唆する値が得られた。活性点を多数備えたポリマー**17**が生成したことになり、今後の展開が期待される。



## 論文審査の結果の要旨

山田直毅提出の縮環型及び多量体型ジホスフィニデンシクロブテン誘導体の合成に関する博士論文は以下のような研究内容からなっている。

低配位リン原子を含む化合物は一般に高反応性であり、直接、単離することは困難であるが、嵩高い置換基の立体保護効果を利用した速度論的安定化の手法により合成・単離ができる。この方法を用いて3,4-ジホスフィニデンシクロブテンを安定化し、その特異な構造と化学的性質に関する研究を行った。

まず、3,4-ジホスフィニデンシクロブテンの1,2-位に六、七、八員環が縮環した、縮環型骨格を持つジホスフィニデンシクロブテン誘導体の合成・単離と、その錯体合成の検討を行った。1,7-オクタジイン、1,8-ノナジイン及び1,9-デカジインを出発原料に、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基で立体保護したリン原子の導入を試みた。得られたジホスフィンに、低温で*t*-ブチルリチウムを加えてリチオ化した後、ジプロモエタンを作用させることにより環化させ、昇温して目的物を得ることに成功した。

次に、ヨウ素及び光によるE/Z異性化を検討したところ、いずれの誘導体の場合にも二つの幾何異性体の混合物が得られた。

さらにパラジウム及び白金錯体の合成を検討し、キレート型錯体を得た。それらの錯体のNMRスペクトルにより、錯体と、配位子である縮環型ジホスフィニデンシクロブテンの<sup>1</sup>H NMRとを比較し、高磁場シフトについて構造上の考察を行った。

次いで、四員環部の1,2-位に4-*p*-ビニルフェニルブチル基を持つジホスフィニデンシクロブテンをモノマーとする、多量体型化合物の合成を検討した。ラジカル重合反応が進行し、ジホスフィニデンシクロブテンが複数個連なった化合物が得られた。また、アニオン重合反応により得られた多量体型化合物と、ビス(アセトニトリル)ジクロロパラジウムを用いた錯体合成を検討したところ、大部分の低配位リン部位がパラジウムへ配位していることを示唆するポリマーが得られた。

これらの研究成果は、本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、山田直毅提出の論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。